

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

⑫ 公開特許公報(A) 平3-109407

⑤ Int.Cl.⁵C 08 F 26/04
2/38

識別記号

MNQ
MCJ

庁内整理番号

8620-4J
8215-4J

⑬ 公開 平成3年(1991)5月9日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑭ 発明の名称 ジアリルアミン及びその誘導体の重合方法

⑯ 特 願 平1-247628

⑰ 出 願 平1(1989)9月22日

⑱ 発 明 者 角 英 行 大阪府大阪市東住吉区山坂3-7-12
 ⑱ 発 明 者 堀 田 寛 史 京都府京都市西京区大原野西境谷町4-12-120
 ⑱ 発 明 者 林 智 美 京都府京都市北区大將軍一条町4
 ⑲ 出 願 人 第一工業製薬株式会社 京都府京都市下京区西七条東久保町55番地

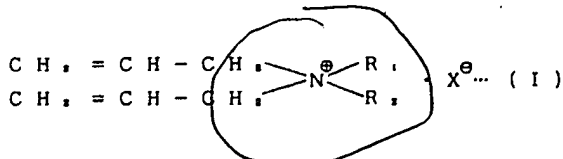
田 糸 田 智 行

1. 発明の名称:

ジアリルアミン及びその誘導体の重合方法

2. 特許請求の範囲

1. 下記一般式(I)で表される単量体を重合させてポリマーを製造するにあたり、重合度調整剤として、次亜リン酸及び/又はその塩を用いることを特徴とするジアリルアミン及びその誘導体の重合方法。



[式中、R₁、R₂は独立に水素、炭素数1～5のアルキル基、ベンジル基、またはシクロヘキシル基を表す。X[⊖]はF[⊖]、Cℓ[⊖]、Br[⊖]、I[⊖]、NO₃[⊖]、HSO₄[⊖]、またはH₂PO₄[⊖]を表す。]

2. 一般式(I)において、R₁がメチル基、

R₂がメチル基、X[⊖]がCℓ[⊖]である請求項1記載の重合方法。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明はジアリルアミン及びその誘導体の重合方法に関するものである。

【従来の技術】

従来のジアリルアミン及びその誘導体のポリマー(以下ジアリルアミン系ポリマーと略称)の製造方法としては、例えば水性媒体中にて一般式(I)で示される当該単量体を過硫酸塩もしくは水溶性アゾ化合物などのラジカル重合開始剤を用いて行なわれる。その際、当該単量体は多官能不飽和化合物であるにもかかわらず三次元化などの挙動は示さず、一分子内で分子内環化反応をとめないながら重合し、分子中にビペリジン環を有する重合体を生成することが一般的に知られており、得られた重合体は水に可溶なものである。従来は希望する分子量を有するジアリルアミン系ポリマーを製造する場合、単量体の仕込濃度を変え

たり、重合開始剤の濃度を変えて行なっていた。ここで、低分子量のジアルルアミン系ポリマーを得ようとする場合は単量体の仕込濃度は低く設定し、かつ開始剤の濃度は高く設定する。これまで積極的に重合度調整剤を添加してジアルルアミン系ポリマーの分子量をコントロールしようと試みた発明は特開昭63-23911にメルカプタン類、亜燐酸又はその誘導体の使用が提案されているに過ぎない。

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、このような従来のジアルルアミン系ポリマーの製造方法にあっては、

①単量体の仕込濃度を低くした場合反応終了まで非常に長時間必要とし、経済的に好ましくない。また、逆に高くした場合、重合時の除熱が困難となり、結果的には重合反応が熱的に暴走してしまう。

②重合開始剤の量を変化させた場合でも①と同様のことが起こり、実際経済的に、かつ工業的に希望する広い範囲に異なる分子量のジアルルアミン

系ポリマーを得ようとすれば無理がある。

③特開昭63-23911に記載されている方法即ち、連鎖移動剤としてメルカプタン類を使用する場合、反応初期においては希望する分子量より低い重合体を得られ、反応後期になれば分子量の高い重合体が生成する。結果として、マクロ的には希望する分子量の重合体を得られても分子量分布の非常に広いものとなる。

④また亜燐酸を使用する方法では反応時のpHが2~3と低く製造装置の腐食の問題を引き起こし、製造装置の材質として特殊なものが必要となるという問題点があった。

【課題を解決するための手段】

この発明はこのような従来の問題点に着目してなされたものであり、鋭意研究の結果、工業的、経済的に有利に、しかも低分子量のジアルルアミン系ポリマーを製造することが可能となった。すなわち一般式(I)で示される単量体を重合させて相当するポリマーを製造するにあたり、重合度調整剤として、次亜リン酸及び／又はその塩を用

いることを特徴とするジアルルアミン及びその誘導体の重合方法である。

(手段を構成する要件)

本発明の重合方法は重合度調整剤の存在下で重合することが特徴であるが、その重合度調整剤には次亜リン酸及び／又はその塩を用いることが必須条件である。

ここでいう次亜リン酸とは、化学式 H_2PO_2 を有する化合物で、遊離の酸は無色の結晶で融点26.5℃を有する。製法としては、黄リンを $NaOH$ 、 $Ba(OH)_2$ などの強アルカリにとかして対応する次亜リン酸塩を作る方法が知られている。また遊離の酸を得るためには、 Ba 塩の結晶の溶液から硫酸で Ba イオンを沈殿除去すればよい。本発明では遊離の次亜リン酸の他、 Na 、 Li 、 K 、 NH_4 、アミンの塩が用いられる。またこれらの塩は水和物の形で安定に存在することが知られているが、水和物を用いても本発明の効果において何ら支障はない。

本発明の実施にあたっては、一般式(I)に示

される単量体が用いられるが、これらは単独であってもかまわないし、2種以上の混合物であってもかまわない。 R_1 、 R_2 はおのおの独立に水素、メチル基、炭素数1~5のアルキル基、ベンジル基又はシクロヘキシル基で、好ましくは R_1 、 R_2 が共にメチル基である。陰イオンとしては F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 HSO_4^- または $H_2PO_2^-$ であり、好ましくは Cl^- である。

その他の製造条件としては特に限定されるものではなく、一般的にジアルルアミン系ポリマーの製造条件をそのまま用いて良い。すなわち、単量体の濃度は製造する装置の冷却能力に依存するが、経済面から考えあわせ40重量%から55重量%程度が適当である。ラジカル重合開始剤としては過酸化水素、過硫酸アンモン、過硫酸カリ、テーパーチルハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシドなどの水溶性有機又は無機過酸化物、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロリド、2,2'-アゾビス(2-アミジノブタン)ジヒドロクロリド、2,2'-アゾビス(N-フェ

ニルアミジノプロパン)ジヒドロクロリド、2,2'-アゾビス(N,N-ジメチルアミジノプロパン)ジヒドロクロリド、2,2'-アゾビス(N-ヒドロキシエチルアミジノプロパン)ジヒドロクロリド、2,2'-アゾビス(2-イミダゾリニルプロパン)ジヒドロクロリドおよびアゾビスバレロニトリル等の水溶性アゾ化合物など一般的に用いられるラジカル重合開始剤ならば特に限定されることなく使用することができる。

反応温度、反応時間、反応時のpHなどは重合調整剤を加えない場合と同じ程度でよい。言い換えれば本発明で使用する重合調整剤は単量体の重合速度や重合状態に影響を及ぼすことはないのも一つの特徴である。

一般的に経済性、重合反応のコントロールのしやすさなどを考えあわせた場合単量体の濃度は50%とし、水を反応溶媒に使用し、ラジカル重合開始剤として過硫酸アンモンを重合仕込量に対し0.3%から0.5%用い、反応温度は60℃から80℃程度で5時間から7時間程度重合させて

反応が完結させるように製造するのが好ましい。

本発明に用いる重合度調整剤の使用量は、目的とする重合度により任意に選ぶことができるが、通常単量体に対し重量基準で0.1~5%で充分その目的を達する。

【作用】

本発明の製造方法に必須条件である重合度調整剤の次亜リン酸又はその塩は分子内にP-H結合を含むことが知られているが、このP-H結合の解離エネルギーが小さいことに起因するH原子の引きぬかれやすさのため効率的に低分子量のジアリルアミン系ポリマーが合成されるものと考えられる。また、このH原子の引き抜きによる重合体の分子量調整は一般的に言われる連鎖移動反応によるものであるため、本発明で使用する重合度調整剤を使用しても重合速度などに影響を及ぼさないものと考えられる。

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、これら実施例は本発明の範囲を限定する

ものではない。例中、%は重量%を示す。

実施例1

温度計、コンデンサー、攪拌装置、窒素導入管を備えた1000mlフラスコに60%ジアリルジメチルアンモニウムクロライド水溶液を666g、次亜リン酸ナトリウム4.8g、イオン交換水129gを仕込み30分間窒素置換した後60℃に昇温し、窒素気流下にて過硫酸アンモン0.8g添加し、5時間反応した後さらに過硫酸アンモンを2g添加後、80℃に昇温して2時間熟成し重合を完結させた。重合条件、得られた重合体の固有粘度、反応率(カチオン当量)は表1に示した。

実施例2

実施例1と同じ反応装置に60%ジアリルジメチルアンモニウムクロライド水溶液666g、次亜リン酸カリウム8.5g、イオン交換水129gを仕込み、実施例1と同様に過硫酸アンモンを開始剤として使用し重合させた。重合条件、得られた重合体の固有粘度、反応率(カチオン当量)

は表1に示した。

実施例3

実施例1と同じ反応装置に60%ジアリルジメチルアンモニウムクロライド水溶液666g、次亜リン酸アンモニウム9.5g、イオン交換水129gを仕込み、実施例1と同様に過硫酸アンモンを開始剤として使用し重合させた。重合条件、得られた重合体の固有粘度、反応率(カチオン当量)は表1に示した。

実施例4

単量体としてジアリルメチルアンモニウムクロライドの60%水溶液を使用するほかは実施例1と同様に行った。重合条件、得られた重合体の固有粘度、反応率(カチオン当量)は表1に示した。

実施例5

実施例1と同じ反応装置にジアリルアミンの塩酸塩400g、次亜リン酸ナトリウム4.8g、イオン交換水395gを仕込み、30分間窒素置換した後、60℃に昇温し、窒素気流下で、2,2'

ーアゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロリドを0.8g添加し4時間反応させた後、更に2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロリドを1.6g添加後、80℃に昇温、2時間熟成し、重合を完結させた。重合条件、得られた重合体の固有粘度は表1に示した。

実施例6

実施例1と同じ反応装置にジアリルジベンジルアンモニウムクロライド781g、次亜リン酸ナトリウム4.8g、イオン交換水215gを仕込み、実施例1と同様に過硫酸アンモンを開始剤として重合させた。重合条件、得られた重合体の固有粘度、反応率(カチオン当量)は表1に示した。

比較例1

実施例1と同じ反応装置に60%ジアリルジメチルアンモニウムクロライド水溶液666g、イオン交換水129gを仕込み実施例1と同様に重合した。重合条件、得られた重合体の固有粘度、反応率(カチオン当量)は表1に示した。

比較例2

実施例1と同じ反応装置に60%ジアリルジメチルアンモニウムクロライド水溶液267g、イオン交換水533gを仕込み実施例1と同様に重合した。重合条件、得られた重合体の固有粘度、反応率(カチオン当量)は表1に示した。

比較例3

重合調整剤として2-メルカプトエタノールを4.8g使用するほかは実施例1と同様に行った。重合条件、得られた重合体の固有粘度、反応率(カチオン当量)は表1に示した。

表1の結果より次亜リン酸塩を使用した場合は固有粘度が小さいことから、目的とする低分子量のものが製造できる。またカチオン当量からほとんど100%近く反応していることがわかる。

(以下余白)

表1

	重合条件							分析値	
	使用単量体(g)	次亜リン酸(塩)(g)	イオン交換水(g)	開始剤		反応温度/時間(℃/Hr)	熟成温度/時間(℃/Hr)	固有粘度*1(dℓ/g)	カチオン当量*2(meq/g)
				名称	添加量(g)				
実施例1	A*3666	4.8(Na)	129	過硫酸アンモン	2.8	60/5	80/2	0.25	6.18
実施例2	A666	8.5(K)	129	過硫酸アンモン	2.8	60/5	80/2	0.30	6.15
実施例3	A666	9.5(NH ₄)	129	過硫酸アンモン	2.8	60/5	80/2	0.19	6.18
実施例4	B*4666	4.8(Na)	129	過硫酸アンモン	2.8	60/5	80/2	0.27	6.70
実施例5	C*5400	4.8(Na)	395	2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)・2HCl	2.4	60/4	80/2	0.21	—
実施例6	D*6781	4.8(Na)	215	過硫酸アンモン	3.5	60/5	80/2	0.17	2.98
比較例1	A666	—	129	過硫酸アンモン	2.8	60/5	80/2	0.85	6.15
比較例2	A267	—	533	過硫酸アンモン	2.8	60/7	80/2	0.49	4.34
比較例3	A666	4.8*7	129	過硫酸アンモン	2.8	60/5	80/2	0.79	6.13

*1 固有粘度: ウベローデ型粘度計を用い、1N-NaCl水溶液中30℃で測定した。

*2 カチオン当量: トルイジンブルーを指示薬として1/400Nポリビニル硫酸カリウムを用いたコロイド滴定法により測定する。

測定pHは4.0とする。

なお仕込んだ単量体がすべて重合体に変った場合、この値はジアリルジメチルアンモニウムクロライドの場合は6.20となり、ジアリルメチルアンモニウムクロライドの場合は6.78となり、実測値/計算値×100により反応率が見積もれる。

*3 A: ジアリルジメチルアンモニウムクロライドの60%水溶液

*4 B: ジアリルメチルアンモニウムクロライドの60%水溶液

*5 C: ジアリアルアミンの塩酸塩

*6 D: ジアリルジベンジルアンモニウムクロライド

*7 2-メルカプトエタノールを使用

【発明の効果】

本発明の重合方法により、目的とする低分子量のものが製造でき、かつ工業的経済的にも充分有利な方法で製造できる。

特許出願人 第一工業製薬株式会社